



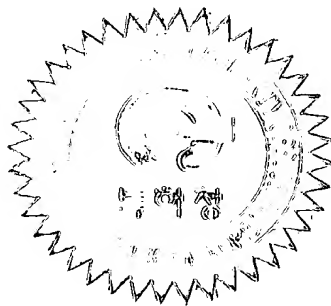
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

출원 번호 : 특허출원 1999년 제 34414 호
Application Number

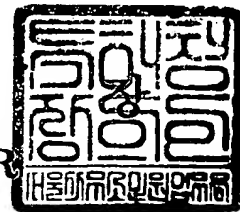
출원 년 월 일 : 1999년 08월 19일
Date of Application

출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s)



2000 년 05 월 23 일

특 허 청
COMMISSIONER



2000/3/23

【서류명】	출원인정보변경 (경정)신고서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	19991207
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	119980018058
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	919980003346
【변경사항】	
【경정항목】	한글 성명(명칭)
【경정전】	삼성전관 주식회사
【경정후】	삼성에스디아이 주식회사
【변경사항】	
【경정항목】	영문 성명(명칭)
【경정전】	SAMSUNG DISPLAY DEVICE CO., LTD.
【경정후】	SAMSUNG SDI CO., LTD.
【변경사항】	
【경정항목】	인감
【경정전】	
【경정후】	
【취지】	특허법시행규칙 제9조 실용신안법시행규칙 제12조 의장법 시행규칙 제28조 및 상표법시행규칙 제23조의 규정에 의하 여 위와 같이 신고합니다.

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	1999.08.19
【발명의 명칭】	리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물 및 그를 포함하는 리튬 이차 전지
【발명의 영문명칭】	POSITIVE ACTIVE MATERIAL COMPOSTTION FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY ANDLITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	삼성전관 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	김원호
【대리인코드】	9-1998-000023-8
【포괄위임등록번호】	1999-000513-0
【대리인】	
【성명】	이상헌
【대리인코드】	9-1998-000453-2
【포괄위임등록번호】	1999-000525-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	권호진
【성명의 영문표기】	KWEON, Ho Jin
【주민등록번호】	640516-1047719
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 산 24번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정현숙
【성명의 영문표기】	JUNG, Hyun Sook
【주민등록번호】	740130-2056123
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 산 24번지
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김근배
【성명의 영문표기】 KIM,Geun Bae
【주민등록번호】 610414-1093716
【우편번호】 330-300
【주소】 충청남도 천안시 성성동 산 24번지
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 박동곤
【성명의 영문표기】 PARK,Dong Gon
【주민등록번호】 600302-1047517
【우편번호】 140-742
【주소】 서울특별시 용산구 청파동2가 숙명여자대학교
【국적】 KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 김원호 (인) 대리인
 이상현 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	10 면	10,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	4 항	237,000 원
【합계】		276,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

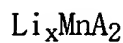
【요약】

리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물에 관한 것으로서, 이 양극 활물질 조성물은 하기 화학식 1-24로 이루어진 군에서 선택되는 양극 활물질; 및 Si, B, Ti, Ga, Ge 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속 산화물을 포함한다. 상기 양극 활물질 조성물을 이용한 리튬 이차 전지는 우수한 전지 화학적 특성 및 열적 안전성 특성을 나타낸다. 특히, 망간계 양극 활물질을 이용한 리튬 이차 전지는 향상된 고온 수명 특성을 나타내며, 니켈계 및 코발트계 양극 활물질을 이용한 리튬 이차 전지는 우수한 안전성을 갖는다.

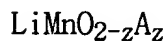
[화학식 1]



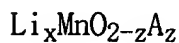
[화학식 2]



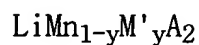
[화학식 3]



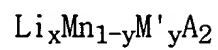
[화학식 4]



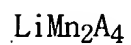
[화학식 5]



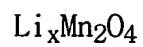
[화학식 6]



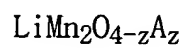
[화학식 7]



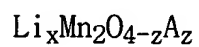
[화학식 8]



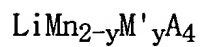
[화학식 9]



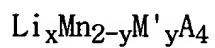
[화학식 10]



[화학식 11]



[화학식 12]



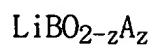
[화학식 13]



[화학식 14]



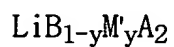
[화학식 15]



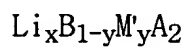
[화학식 16]



[화학식 17]



[화학식 18]



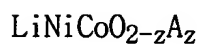
[화학식 19]



[화학식 20]



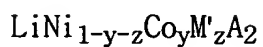
[화학식 21]



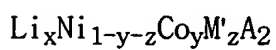
[화학식 22]



[화학식 23]



[화학식 24]



(상기 식에서, $1.0 \leq x \leq 1.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.5$ 이며, M'은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이고, M'은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

【대표도】

도 1

【색인어】

LiMn₂O₄, LiNiO₂, LiCoO₂, 리튬이차전지, 양극활물질, Si, B, Ti, 금속산화물

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물 및 그를 포함하는 리튬 이차 전지{POSITIVE ACTIVE MATERIAL COMPOSITION FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING THE SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬 망간 이차 반쪽 전지용 양극의 고온 충방전 수명 특성을 나타낸 그래프.

도 2는 본 발명의 다른 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬 코발트 이차 온 전지용 양극의 고온 충방전 수명 특성을 나타낸 그래프.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<3> [산업상 이용 분야]

<4> 본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물 및 그를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 상세하게는 장수명 특성을 갖는 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물 및 그를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

<5> [종래 기술]

<6> 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 인터칼레이션(intercalation) 및 디인터칼레이션(deintercalation)이 가능한 물질을 음극 및 양극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이

에 리튬 이온의 이동이 가능한 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 상기 양극 및 음극에서 인터칼레이션/디인터칼레이션 될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기적 에너지를 생성한다.

<7> 이러한 리튬 이차 전지의 음극(anode) 활물질로서 리튬 금속이 사용되기도 하였으나, 리튬 금속을 사용할 경우에는 전지의 충방전 과정 중 리튬 금속의 표면에 덴드라이트(dendrite)가 형성되어 전지 단락 및 전지 폭발의 위험성이 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여, 최근에는 구조 및 전기적 성질을 유지하면서 가역적으로 리튬 이온을 받아들이거나 공급할 수 있으며, 리튬 이온의 삽입 및 탈리시 반쪽 셀 포텐셜이 리튬 금속과 유사한 탄소계 물질이 음극 활물질로서 널리 사용되고 있다.

<8> 리튬 이차 전지의 양극(cathode) 활물질로는 리튬 이온의 삽입과 탈리가 가능한 금속의 칼코겐화(chalcogenide) 화합물이 일반적으로 사용되며, 대표적으로는 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), LiMnO_2 등의 복합 금속 산화물이 실용화되어 있다.

<9> 상기 양극 활물질 중 LiCoO_2 는 실온에서 $10^{-2} \sim 1 \text{ S/cm}$ 정도의 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성을 보이며, 현재 Sony사 등에서 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 양극 활물질이나, 가격이 비싸다는 단점이 있고, 고율 충방전시 안정성이 작은 문제가 있다. LiNiO_2 는 상기한 양극 활물질 중 가장 값이 싸며, 가장 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내나, 합성이 어려운 단점이

있다. 특히, LiCoO_2 및 LiNiO_2 는 열적 안정성이 우수하지 못한 단점이 있다. 또한, LiMn_2O_4 , LiMnO_2 등의 Mn계 활물질은 합성이 용이하고, 값이 비교적 싸며, 환경 오염도 적은 장점이 있다. 이러한 Mn계 활물질은 용량이 작은 단점이 있으나, 전지 시스템의 안전성, Mn의 환경 친화성등으로 인하여 전기 자동차, 전기 자동차(electric vehicle)의 전력원으로 차세대 대형 전지에서 가장 유망한 양극 활물질 재료로 부각되고 있다.

<10> 그러나 LiMn_2O_4 등의 망간계 양극 활물질을 사용한 전지를 장시간, 특히, 고온에서 연속적으로 충방전시킬 경우 LiMn_2O_4 의 표면에서 전해액과의 부반응이 발생한다. 이는 전해액 속에 존재하는 H_2O 와 LiPF_6 가 반응하여 강산인 HF를 형성하고, 이 HF가 망간계 양극 활물질에서 표면에 존재하는 Mn을 공격하여 Mn이 전해액으로 용출되는 현상에 기인한 것으로 알려져 있다. 이러한 부반응으로 LiMn_2O_4 활물질을 구성하는 망간(Mn)이 전해액 중에 녹아나서 활물질이 붕괴됨은 물론이고, 이로 인해 전지의 수명이 급격하게 감소된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 최근에는 Li의 당량을 1보다 크게 합성하거나 최근에는 스피넬 Mn계를 사용하며, 이러한 구조에서 산소의 일부를 F으로 치환하여 고온 수명 특성을 향상시키는 등의 노력을 하고 있다. 그러나 아직까지 장수명, 특히 고온 수명 특성 향상 효과가 만족할 수준에 도달하지 못하고 있는 실정이다.

<11> 또한, 이러한 양극 활물질과 전해액의 반응은 LiNiO_2 또는 LiCoO_2 계 양극 활물질에도 발생할 수 있다. 따라서, 최근에는 양극 활물질과 전해액의 반응을 줄이기 위한 연구가 진행되고 있으나, 그 효과가 만족할만한 수준에 도달하지 못하고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<12> 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 장수명 특성을 갖는 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물을 제공하는 것이다.

<13> 본 발명의 다른 목적은 고온 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물을 제공하는 것이다.

<14> 본 발명의 또 다른 목적은 열적 안정성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물을 제공하는 것이다.

<15> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물을 사용한 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<16> 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1-24로 이루어진 군에서 선택되는 양극 활물질; 및 Si, B, Ti, Ga, Ge 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물을 제공한다.

<17> [화학식 1]

<18> LiMnA_2

<19> [화학식 2]

<20> Li_xMnA_2

<21> [화학식 3]

<22> $\text{LiMnO}_{2-z}\text{A}_z$

<23> [화학식 4]

<24> $\text{Li}_x\text{MnO}_{2-z}\text{A}_z$

<25> [화학식 5]

<26> $\text{LiMn}_{1-y}\text{M}'_y\text{A}_2$

- <27> [화학식 6]
- <28> $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{A}_2$
- <29> [화학식 7]
- <30> LiMn_2A_4
- <31> [화학식 8]
- <32> $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$
- <33> [화학식 9]
- <34> $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-z}\text{A}_z$
- <35> [화학식 10]
- <36> $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4-z}\text{A}_z$
- <37> [화학식 11]
- <38> $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}'_y\text{A}_4$
- <39> [화학식 12]
- <40> $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}'_y\text{A}_4$
- <41> [화학식 13]
- <42> LiBA_2
- <43> [화학식 14]
- <44> Li_xBA_2
- <45> [화학식 15]

- <46> $\text{LiBO}_{2-z}\text{A}_z$
- <47> [화학식 16]
- <48> $\text{Li}_x\text{BO}_{2-z}\text{A}_z$
- <49> [화학식 17]
- <50> $\text{LiB}_{1-y}\text{M}'_y\text{A}_2$
- <51> [화학식 18]
- <52> $\text{Li}_x\text{B}_{1-y}\text{M}'_y\text{A}_2$
- <53> [화학식 19]
- <54> LiNiCoA_2
- <55> [화학식 20]
- <56> $\text{Li}_x\text{NiCoA}_2$
- <57> [화학식 21]
- <58> $\text{LiNiCoO}_{2-z}\text{A}_z$
- <59> [화학식 22]
- <60> $\text{Li}_x\text{NiCoO}_{2-z}\text{A}_z$
- <61> [화학식 23]
- <62> $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}'_z\text{A}_2$
- <63> [화학식 24]
- <64> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}'_z\text{A}_2$

- <65> (상기 식에서, $1.0 \leq x \leq 1.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.5$ 이며, M'은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이고, M은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)
- <66> 본 발명은 또한, 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 포함하는 양극; 리튬 이온의 탈삽입이 가능한 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 비수용매 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- <67> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- <68> 본 발명에서 사용한 양극 활물질은 환경 친화성이 우수하고 비교적 가격이 저렴한 LiMn_2O_4 등의 망간계 양극 활물질과, 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성을 보이는 LiCoO_2 등의 코발트계 양극 활물질과 높은 방전 용량의 특성을 나타내며 경제적인 LiNiO_2 등의 니켈계 양극 활물질이다. 본 발명에서 사용가능한 망간계 양극 활물질로는 상기 화학식 1-6로 이루어진 군에서 선택되는 3V급 리튬 이차 전지용 양극 활물질 또는 상기 화학식 7-12로 이루어진 군에서 선택되는 4V급 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에서 사용가능한 니켈계 및 코발트계 양극 활물질은 상기 화학식 13-24로 이루어진 군에서 선택되는 양극 활물질을 사용할 수 있다.
- <69> 본 발명의 양극 활물질 조성물은 방전 용량(discharge capacity) 향상과, 고율 조건(High C-rate) 및 장수명의 특성을 향상, 특히 고온 조건에서의 수명 특성을 향상시키기 위하여, 금속 산화물을 더욱 포함한다. 이러한 금속 산화물로는 Si, B, Ti, Ga, Ge

및 Al로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물을 하나 이상 사용할 수 있으며, 그 양은 양극 활물질 중량의 0.01~10 중량%이다. 금속 산화물의 양이 0.01 중량% 미만인 경우에는 금속 산화물을 첨가함에 따른 효과가 나타나지 않으며, 10 중량%를 초과하는 경우에는 과량의 금속 산화물이 불순물로 작용하여 전지 반응에 역효과가 나타날 수 있다. 상기 금속 산화물은 HF와의 반응성이 우수한 물질이다. 일반적으로 리튬 이차 전지의 전해액은 무수용매 전해액을 사용하나, 소량의 물이 불순물로 포함되어 있을 수도 있다. 이와 같이 불순물로 함유된 물은 전해질에 포함된 리튬염인 LiPF_6 등과 반응하여 HF 등의 강산을 제조하게 된다. 생성된 HF는 망간계 활물질에서 표면에 존재하는 Mn을 공격하여 Mn이 전해질 중에 녹아나서, 활물질이 붕괴되고, 이로 인하여 전지의 수명, 특히 고온에서의 수명이 급격히 저하되는 문제점을 야기한다. 이에 대하여, 본 발명의 리튬 이차 전지는 양극에 HF와의 반응성이 우수한 금속 산화물을 포함함에 따라, 금속 산화물이 전해질에서 생성되는 HF와 빠르게 반응하여 Mn을 공격할 HF를 제거하므로, Mn이 전해질 속에 용출되는 문제점을 방지할 수 있다.

<70> 이와 같은, 활물질과 전해액이 반응함에 따른 문제점은 망간계 활물질뿐만 아니라, 코발트계 또는 니켈계 양극 활물질에도 발생할 수 있다. 본 발명은 망간계 활물질뿐만 아니라 코발트계 또는 니켈계 양극 활물질에도 적용할 수 있으므로, 역시 양극 활물질이 전해액으로 용출되는 현상을 방지할 수 있다. 또한, 코발트계 또는 니켈계 양극 활물질을 사용한 전지의 열적 안전성을 향상시킬 수 있다.

<71> 본 발명의 양극 활물질 조성물은 이 양극 활물질 조성물이 도포되는 전류 집전체와의 결합력을 향상시키기 위하여 결합제(binder)를 더욱 포함한다. 결합제로는 일반적으로 양극 활물질 조성물에 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예

로는 폴리비닐리덴 플루오라이드를 사용할 수 있다. 상기 전류 집전체로는 일반적으로 사용되는 알루미늄 포일(foil)이 사용될 수 있으나, 여기에 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 양극 활물질 조성물은 도전성을 증가시키기 위한 도전제를 더욱 포함할 수 도 있다. 도전제로는 일반적으로 활물질 조성물의 도전성을 증가시킬 수 있는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 카본 블랙, 상품명 Super P로 시판되는 탄소 물질 등을 사용할 수 있다.

<72> 상기한 구성을 갖는 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물을 이용하여 양극을 제조하는 방법은 다음과 같다.

<73> 양극 활물질에 이 양극 활물질 중량의 0.01 내지 10 중량%의 금속 산화물을 첨가한다. 상기 양극 활물질로는 하기한 방법으로 제조되는 상기 화학식 1 내지 24의 양극 활물질을 사용할 수 도 있고, 상업적으로 유통되는 상기 화학식 1 내지 24의 양극 활물질을 사용할 수 도 있다. 상기 혼합물에 도전제, 결합제 및 N-메틸피롤리돈 등의 용매를 첨가하여 양극 활물질 슬러리를 제조한다. 제조된 양극 활물질 슬러리를 알루미늄 포일(foil) 등의 전류 집전체 위에 도포한 후, 건조하여 양극을 제조한다.

<74> 본 발명에서 사용할 수 있는 상기 양극 활물질은 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.

<75> 리튬염과 망간 화합물을 원하는 당량비대로 혼합한다. 상기 리튬염으로는 일반적으로 망간계 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하는데 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 리튬 나이트레이트, 리튬 아세테이트, 리튬 하이드록사이드 등을 사용할 수 있다. 상기 망간 화합물로는 망간계 리

튴 이차 전지용 양극 활물질을 제조하는데 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 망간 아세테이트, 망간 디옥사이드 등을 사용할 수 있다. 이때, 리튬염과 망간 화합물의 반응을 촉진하기 위하여, 에탄올, 메탄올, 물, 아세톤 등 적절한 용매를 첨가하고 용매가 거의 없어질 때까지(solvent-free) 몰타르 그라인더 혼합(mortar grinder mixing)을 실시할 수도 있다.

<76> 이와 같은 공정을 통하여 제조된 리튬염과 망간 화합물의 혼합물을 약 400~600℃ 온도에서 1차 열처리하여 준 결정성(semi crystalline) 상태의 양극 활물질 전구체 분말을 제조한다. 또한 상기 1차 열처리하여 제조된 양극 활물질 전구체 분말을 건조시킨 후, 또는 상기 1차 열처리 과정 후에 건조 공기를 블로잉(blowing)하면서 양극 활물질 전구체 분말을 상온에서 재혼합(remixing)시켜 리튬 염을 균일하게 분포시킬 수도 있다.

<77> 얻어진 준 결정성 전구체 분말을 700~900℃ 온도로 약 12시간 동안 2차 열처리하여 결정성 양극 활물질을 제조한다. 상기 2차 열처리 공정을 건조 공기 또는 산소를 블로잉하는(blowing) 조건에서 수행하면 더욱 균일한 결정성 활물질을 제조할 수 있으므로 바람직하다.

<78> 상술한 제조 방법은 망간계 양극 활물질을 제조하는 방법이나, 망간 화합물 대신 코발트 화합물 및 니켈 화합물을 각각 또는 모두 사용하여 코발트계 또는 니켈계 양극 활물질을 제조할 수도 있다. 본 발명에서 사용할 수 있는 코발트 화합물로는 코발트 하이드록사이드, 코발트 나이트레이트 또는 코발트 카보네이트 등을 사용할 수 있으며, 니켈 화합물로는 니켈 하이드록사이드, 니켈 나이트레이트 또는 니켈 아세테이트 등을 사용할 수 있다. 상기 코발트 화합물 및 니켈 화합물이 상기 화합물에 한정되는 것은 아니다.

<79> 상술한 방법으로 제조된 양극과, 음극 및 비수용매 전해액을 이용하여 통상적인 방법으로 리튬 이차 전지를 제조한다. 상기 음극을 제조하는 방법은 리튬 이차 전지 분야에 널리 알려져 있으며, 그 대표적인 예로 음극 활물질과 폴리비닐리덴 플루오라이드 등의 결합제를 포함하는 음극 활물질 슬러리를 Cu 포일 등의 전류 집전체에 도포한 후, 건조하여 제조한다. 상기 음극 활물질로는 일반적으로 리튬 이차 전지에 사용되는 탄소재 물질을 모두 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 전위 평탄성이 양호할 뿐만 아니라 상대적으로 충방전 과정의 가역성이 양호한 결정성 흑연을 사용할 수 있다.

<80> 상기 전해액으로는 일반적으로 리튬 이차 전지에서 사용되는 유기 용매와 이 유기 용매에 용해된 리튬염으로 구성된 전해액을 사용할 수 있다. 상기 유기 용매로는 에틸렌 카보네이트, 메틸렌 카보네이트 등의 고리 카보네이트와 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 또는 메틸프로필 카보네이트 등의 선형 카보네이트를 사용할 수 있다. 또한, 상기 전해액의 유기 용매에 용해되는 리튬염으로는, 양극 및 음극 사이에서 리튬 이온의 이동을 촉진할 수 있는 것은 모두 가능하며, 그 대표적인 예로는 LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, LiBF_6 또는 LiClO_4 를 사용할 수 있다.

<81> 이러한 전해액을 폴리머 필름에 함침시킨 후, 용매를 휘발시켜, 젤-타입의 폴리머 전해액으로 사용할 수 도 있고, 액체 전해액으로 사용할 수 도 있다. 고체 전해액으로 사용할 경우에는 별도의 세퍼레이터가 요구되지 않는다. 세퍼레이터로는 일반적으로 리튬 이차 전지에서 널리 사용되는 폴리머 필름인 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 재질의 다공성 폴리머 필름을 사용할 수 있다.

<82> 본 발명의 리튬 이차 전지는 방전 용량(discharge capacity) 향상과, 고율 조건

(High C-rate) 및 장수명의 특성, 특히 고온 조건에서의 수명 특성이 우수하다.

<83> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<84> (실시예 1)

<85> LiMn_2O_4 (Nikki사, 상품명: LM4) 양극 활물질 분말과 SiO_2 분말을 혼합하였다. 이 때, SiO_2 분말의 첨가량은 양극 활물질 분말 중량의 1 중량%로 하였다. 이 혼합물과 바인더(폴리비닐리덴 플루오라이드) 및 도전제(슈퍼 P)를 N-메틸피롤리돈 용매에 첨가하여 양극 활물질 슬러리 조성물을 제조하였다. 양극 활물질과 SiO_2 분말의 혼합물, 바인더 및 도전제의 혼합 비율은 중량비로 94 : 3 : 3으로 하였다.

<86> 제조된 양극 활물질 슬러리 조성물을 닥터 블레이드(doctor blade)를 이용하여 Al 포일 위에 도포하였다. 양극 활물질 슬러리 조성물이 도포된 Al 포일을 120℃ 오븐에서 3시간 동안 건조한 후 프레싱하여 코인 타입 전지용 양극을 제조하였다. 제조된 양극과 Li-금속을 대극으로 사용하고, 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트 (1 : 1 부피비)의 혼합 유기 용매에 1M LiPF_6 가 용해된 전해질을 사용하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<87> (실시예 2)

<88> SiO_2 분말의 첨가량을 양극 활물질 중량의 5 중량%로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<89> (비교예 1)

<90> LiMn_2O_4 (Nikki사, 상품명: LM4) 양극 활물질 분말과 바인더(폴리비닐리덴 플루오라

이드) 및 도전제(슈퍼 P)를 N-메틸피롤리돈 용매에 첨가하여 양극 활물질 슬러리 조성물을 제조하였다. 양극 활물질 분말, 바인더 및 도전제의 혼합 비율은 중량비로 94 : 3 : 3으로 하였다.

<91> 제조된 양극 활물질 슬러리 조성물을 닥터 블레이드(doctor blade)를 이용하여 Al 포일 위에 도포하였다. 양극 활물질 슬러리 조성물이 도포된 Al 포일을 120℃ 오븐에서 3시간 동안 건조한 후 프레싱하여 코인 타입 전지용 양극을 제조하였다. 제조된 양극과 Li-금속을 대극으로 사용하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<92> 상기한 실시예 1 및 비교예 1의 방법으로 제조된 전지의 고온(50℃)에서의 충방전 수명 특성 결과를 측정하여 그 결과를 도 1에 나타내었다. 각각의 전지를 4.3V~3.0V 사이에서 0.1C↔0.1C(1회), 0.2C↔0.2C(3회), 0.5C↔0.5C(10회), 1C↔1C(86회)으로 충방전 속도를 변화시키며 충방전하면서 전지의 용량 및 수명을 측정한 것이다. 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명의 실시예 1의 활물질을 이용한 전지는 50℃, 1C 충전, 1C 방전의 고온 및 고율 충방전 조건에서 48 사이클 후에도 용량이 거의 감소하지 않았다. 그 반면, 비교예 1의 활물질을 이용한 전지는 50℃, 1C 충전, 1C 방전의 고온 및 고율 충방전 조건에서 48 사이클 후에는 용량이 현저하게 감소함을 알 수 있다. 따라서, 본 발명의 활물질이 종래 활물질에 비하여 고온 및 고율 충방전 조건에서 안정하며, 용량 감소가 적을 뿐만 아니라 수명 특성이 우수함을 알 수 있다. 상기 실시예 2의 방법으로 제조된 전지의 고온에서의 충방전 수명 특성 결과를 측정한 결과도 도 1과 유사하게 나타났다으므로, 고온 및 고율 충방전 조건에서 안정하며, 용량 감소가 적고 수명 특성이 우수함을 알 수 있다.

<93> (실시예 3)

- <94> 양극 활물질로 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ (Honjo사) 분말을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- <95> (실시예 4)
- <96> 양극 활물질로 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ (Honjo사) 분말을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하였다.
- <97> (비교예 2)
- <98> 양극 활물질로 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ (Honjo사)를 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다.
- <99> 상기한 실시예 3 및 비교예 2의 방법으로 제조된 전지의 고온에서의 충방전 수명 특성 결과를 측정한 결과, 도 1과 유사한 결과가 나타났다. 따라서, 실시예 3의 활물질이 고온 수명 특성이 우수함을 알 수 있다.
- <100> (실시예 5)
- <101> 양극 활물질로 LiCoO_2 (Nippon Chemical사, 상품명: C-10)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- <102> (실시예 6)
- <103> 양극 활물질로 LiCoO_2 (Nippon Chemical사, 상품명: C-10)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하였다.
- <104> (비교예 3)
- <105> 양극 활물질로 LiCoO_2 (Nippon Chemical사, 상품명: C-10)를 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

- <106> 상기 실시예 5-6 및 비교예 3의 방법으로 제조된 전지의 고온에서의 충방전 수명 특성 결과를 측정한 결과도 도 1 및 도 2와 유사하게 나타났으므로, 고온 및 고율 충방전 조건에서 안정하며, 용량 감소가 적고 수명 특성이 우수함을 알 수 있다.
- <107> (실시예 7)
- <108> 상기 실시예 1에서 제조된 양극 활물질을 이용하고, 음극 활물질로 메조페이스 카본 파이버(mesophase carbon fiber: MCF)를 이용하여 통상의 방법으로 리튬 이차 온 전지(full cell)를 제조하였다.
- <109> (비교예 4)
- <110> 상기 비교예 1에서 사용한 양극 활물질을 이용한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일하게 실시하였다.
- <111> 상기 실시예 7 및 비교예 4의 방법으로 제조된 리튬 이차 온 전지의 고온(60℃)에서의 수명 특성을 측정하여 그 결과를 도 2에 나타내었다. 수명 특성은 동일한 전지를 두 개씩 만들어 측정한 것으로, 도 2에서, 실시예 7의 전지 2개의 수명 특성을 (A)로 나타내었으며, 비교예 4의 전지 2개의 수명 특성을 (B)로 나타내었다. 도 2에 나타낸 것과 같이, SiO_2 가 첨가된 실시예 7의 리튬 이차 온 전지가 SiO_2 가 첨가되지 않은 리튬 이차 온 전지에 비하여 고온 수명 특성 효과가 매우 우수함을 알 수 있다.

【발명의 효과】

- <112> 상술한 바와 같이, 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물을 이용한 리튬 이차 전지는 우수한 전지 화학적 특성 및 열적 안전성 특성을 나타낸다. 특히, 망간계

양극 활물질을 이용한 리튬 이차 전지는 향상된 고온 수명 특성을 나타내며, 니켈계 및 코발트계 양극 활물질을 이용한 리튬 이차 전지는 우수한 안전성을 갖는다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1-24로 이루어진 군에서 선택되는 양극 활물질; 및

Si, B, Ti, Ga, Ge 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물.

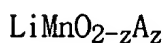
[화학식 1]



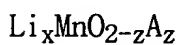
[화학식 2]



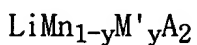
[화학식 3]



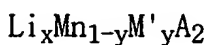
[화학식 4]



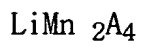
[화학식 5]



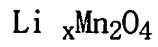
[화학식 6]



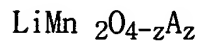
[화학식 7]



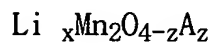
[화학식 8]



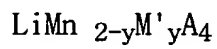
[화학식 9]



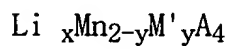
[화학식 10]



[화학식 11]



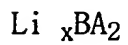
[화학식 12]



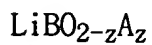
[화학식 13]



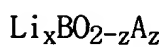
[화학식 14]



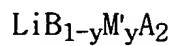
[화학식 15]



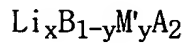
[화학식 16]



[화학식 17]



[화학식 18]



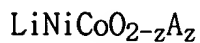
[화학식 19]



[화학식 20]



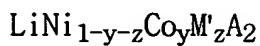
[화학식 21]



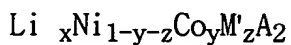
[화학식 22]



[화학식 23]



[화학식 24]



(상기 식에서, $1.0 \leq x \leq 1.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.5$ 이며, M'은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이고, M'은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어

진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 금속 산화물의 양은 상기 양극 활물질 중량의 0.01~10 중량%인 리튬 이차 전지용 양극 활물질 조성물.

【청구항 3】

하기 화학식 1-24로 이루어진 군에서 선택되는 양극 활물질; 및 Si, B, Ti, Ga, Ge 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 포함하는 양극;

리튬 이온의 탈삽입이 가능한 음극 활물질을 포함하는 음극; 및

비수용매 전해질

을 포함하는 리튬 이차 전지.

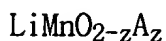
[화학식 1]



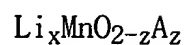
[화학식 2]



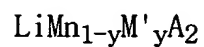
[화학식 3]



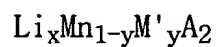
[화학식 4]



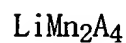
[화학식 5]



[화학식 6]



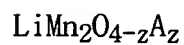
[화학식 7]



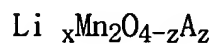
[화학식 8]



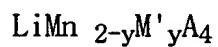
[화학식 9]



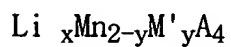
[화학식 10]



[화학식 11]



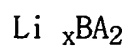
[화학식 12]



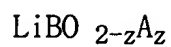
[화학식 13]



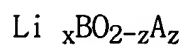
[화학식 14]



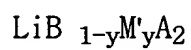
[화학식 15]



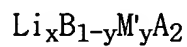
[화학식 16]



[화학식 17]



[화학식 18]



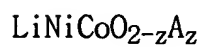
[화학식 19]



[화학식 20]



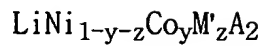
[화학식 21]



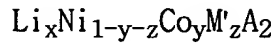
[화학식 22]



[화학식 23]



[화학식 24]



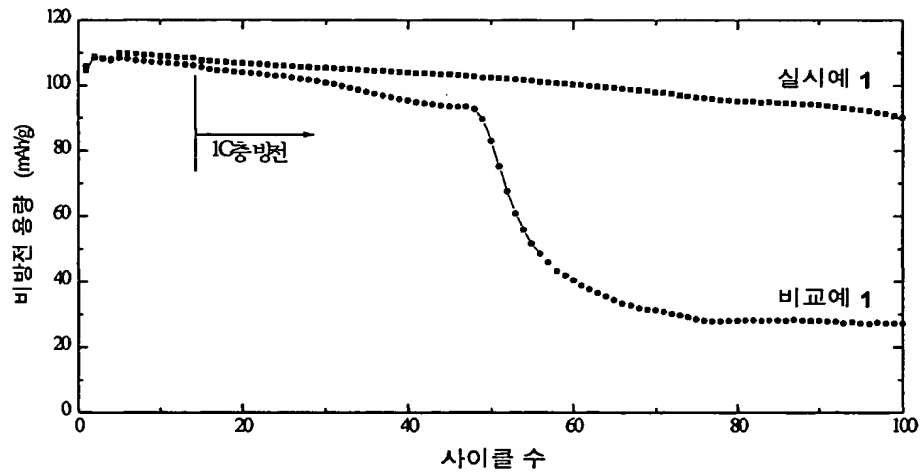
(상기 식에서, $1.0 \leq x \leq 1.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.5$ 이며, M'은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이고, M'은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

【청구항 4】

제 3 항에 있어서, 상기 양극은 금속 산화물을 양극 활물질 중량의 0.01~10 중량%로 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

【도면】

【도 1】



【도 2】

